

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-54788

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)8月21日

G 01 N 27/333

7235-2G G 01 N 27/30

3 3 1 L

発明の数 2 (全6頁)

⑯ 発明の名称 イオン選択電極およびその製法

⑰ 特 願 昭59-93775

⑱ 公 開 昭60-237352

⑲ 出 願 昭59(1984)5月10日

⑳ 昭60(1985)11月26日

⑳ 発 明 者 瀬 志 本 修 埼玉県朝霞市泉水3-11-46 富士写真フイルム株式会社  
内㉑ 発 明 者 韭 沢 光 治 埼玉県朝霞市泉水3-11-46 富士写真フイルム株式会社  
内㉒ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

㉓ 代 理 人 弁理士 柳 川 泰 男

審 査 官 嶋 矢 督

1

2

## ㉔ 特許請求の範囲

1 支持体、導電性金属層、該金属の水不溶性塩を含む層、該水不溶性塩の陰イオンと共通の陰イオンとナトリウムイオンとの電解質塩からなり、実質的にバインダーを含むことのない電解質層、およびイオン選択層がこの順に一体化されてなるナトリウムイオン分析用イオン選択電極において、上記電解質層が、上記水不溶性塩を含む層の上に密に展開された平均結晶径8 $\mu$ m以下の該電解質結晶からなることを特徴とするイオン選択電極。

2 上記電解質塩の平均結晶径が7~0.1 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のイオン選択電極。

3 上記電解質層の平均厚みが該電解質の平均径と略同一であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のイオン選択電極。

4 上記電解質塩が塩化ナトリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載のイオン選択電極。

5 上記導電性金属層が金属銀層で、該金属の水不溶性塩を含む層が塩化銀を含む層で、かつ上記電解質塩が塩化ナトリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの

項記載のイオン選択電極。

6 支持体、導電性金属層、該金属の水不溶性塩を含む層、該水不溶性塩の陰イオンと共通の陰イオンとナトリウムイオンとの電解質塩からなり、実質的にバインダーを含むことのない電解質層、およびイオン選択層がこの順に一体化されてなるナトリウムイオン分析用イオン選択電極の製法において、上記の電解質層が、該水不溶性塩を含む層の上に上記電解質塩を有機溶媒を含むことのない水に溶解してなる水溶液を塗布した後、該塗布層を、流通下にある40℃以上に加熱された気体に接触させることにより乾燥させ、これによつて上記水不溶性塩層の上に密に展開された平均結晶径8 $\mu$ m以下の該電解質結晶からなる層を形成させる工程により製造されることを特徴とするイオン選択電極の製法。

7 上記電解質塩が塩化ナトリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載のイオン選択電極の製法。

## 20 発明の詳細な説明

## 〔発明の分野〕

本発明は、イオン選択電極およびその製法に関するものである。さらに詳しくは本発明はナトリウムイオンをポテンシオメトリカルにより測定す

る分析に使用するに適したイオン選択電極およびその製法に関するものである。

#### 〔発明の背景〕

イオン選択電極は、主として水性液、血液、血清などの体液中のイオン濃度をポテンシオメトリカルに測定するための測定具であり、その基本的構成については既に特開昭52-142584号公報などに開示されている。すなわち、イオン選択電極は、支持体、導電性金属層（例、蒸着銀層）、該金属の水不溶性塩（例、塩化銀）を含む層、該水不溶性塩の陰イオンと共通の陰イオンとカチオン（例、カリウムイオン、ナトリウムイオン）との電解質塩（例、塩化カリウム、塩化ナトリウム）とバインダーとを含む電解質層、およびイオン選択層がこの順に一体化された基本構成を有している。

上記のような基本構成からなるイオン選択電極（半電池）を実際のイオン濃度測定に使用するに際しては、二個のイオン選択電極A、Bを一組とし、それぞれのイオン選択層A、Bを水担特性のブリッジで接続し、イオン選択層A、Bのそれぞれに標準液と試料液を点着したのち、一定時間経過後の導電性金属層A、Bの間の電位差を測定して、予め調製した検量線とこの電位差とから試料液中に含まれていた電解質の濃度を算出する方法が利用される。なお、特開昭58-156848号公報等

に開示のスクラッチ溝で電気的に絶縁されたイオン選択電極対を用いて同様な測定を行なうこともできる。

イオン選択電極は上記のように基本的には単純な構成からなり微小なチップとして得られるため試料の必要量が極めて少なく、従って体液などのように試料液の量に制限がある場合の含有電解質量の測定に非常に有用である。また、イオン選択電極は上記のような単純かつ微小な構成からなるため、使い捨てにて使用できるとの利点もある。

しかし一方では、微小なイオン選択電極はその測定精度が不十分となりやすいとの問題点を有している。これは、イオン選択電極が測定中に電位の変動（電位ドリフト）をおこしやすいことに起因している。電位ドリフトを低減させるにはイオン選択電極の各機能層を厚くするという対策が考えられるが、この場合にはイオン選択電極の単価が高くなるため使い捨て使用が困難になるとの問

題が発生し、また感度も低下しやすい。

上記のような電位ドリフトの発生などの問題点を回避するための改良技術として、電解質層を電解質の蒸着あるいは電解質水溶液の塗布乾燥により形成して実質的にバインダーを含むことのない電解質層とする発明が既に提案されている（特開昭57-17852号公報）。この発明により、従来知られているイオン選択電極の電位ドリフトの発生の低減は可能となつたが、イオン選択電極を用いる測定の精度を高めるためには更に電位ドリフトを低減させることが望ましい。すなわち、電解質層を電解質水溶液の塗布乾燥により形成した場合には、生成する電解質結晶が大きなものとなるため、電解質層における電解質分布が不均一になりやすく、また電解質層の厚みが大きくなりやすいとの問題が発生し、いずれも測定精度の向上を妨げる要因となる。一方、電解質の蒸着により電解質層を形成する方法は、電解質の蒸気圧が低い場合には利用が難しく、また高温下で分解しやすい電解質については蒸着操作に特別な注意が必要となり、従って蒸着効率が低くなるため、工業的操作としては有利ということとはできない。

#### 〔発明の要旨〕

本発明は、電位ドリフトなどの測定誤差の原因となる現象の発生が低減されたナトリウムイオンをポテンシオメトリカルに測定する分析に使用するに適したイオン選択電極を提供することを主な目的とするものである。

また、本発明は、測定時の応答時間が短縮されたナトリウムイオン分析用イオン選択電極を提供することを主な目的とするものである。

本発明は、特に体液中のナトリウムイオンの分析に適したイオン選択電極を提供することを目的とするものである。

さらに、本発明は、電位ドリフトなどの測定誤差の発生原因となる現象の発生が低減され、かつ、応答時間が短縮されたナトリウムイオン分析用イオン選択電極を製造する方法を提供することもその目的とするものである。

本発明が提供するナトリウムイオンの分析に適したイオン選択電極は、支持体、導電性金属層、該金属の水不溶性塩を含む層、該水不溶性塩の陰イオンと共通の陰イオンとナトリウムイオンとの電解質塩からなり、実質的にバインダーを含むこ

5

とのない電解質層、およびイオン選択層がこの順に一体化されてなるイオン選択電極において、上記電解質層が、上記水不溶性塩を含む層の上に密に展開された平均結晶径 $8\mu\text{m}$ 以下の該電解質結晶からなることを特徴とするものである。

上記イオン選択電極は、該水不溶性塩を含む層の上に電解質層を有機溶媒を含むことのない水に溶解してなる水溶液を塗布した後、該塗布層を、流通下にある $40^\circ\text{C}$ 以上に加熱された気体に接触させることにより乾燥させ、これによつて密に展開された平均結晶径 $8\mu\text{m}$ 以下の該電解質結晶からなるように電解質層を該水不溶性塩を含む層の上に形成する方法を利用して製造することができる。

〔発明の詳細な説明〕

本発明により提供されるイオン選択電極の基本構成、すなわち支持体、導電性金属層、該金属の水不溶性塩を含む層、該水不溶性塩の陰イオンと共通の陰イオンとナトリウムイオンとの電解質層からなり、実質的にバインダーを含むことのない電解質層、およびイオン選択層がこの順に一体化されてなるイオン選択電極は、前述のように既に公知である（特開昭57-17852号公報）。本発明のイオン選択電極において、電解質層以外の構成、およびそれぞれの層の材料については、公知技術に従つて選択することができる。イオン選択電極の構成、材料などを開示する刊行物の例としては、上記の特開昭52-142584号公報および同57-17852号公報、そして同58-211648号公報などを挙げることができる。

たとえば、支持体としてはポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック材料からなるフィルムを用いることができる。導電性金属層としては、支持体表面に蒸着などの方法により積層された金属銀からなる層が代表的である。金属の水不溶性塩を含む層は、たとえば、導電性金属層を金属銀層とした場合には、銀層の表面部分を化学的に酸化・塩化し塩化銀層を形成させるか、または塩化銀とバインダーとを含む分散液を金属銀層表面に塗布乾燥させることにより形成することができる。上記の水不溶性塩を含む層の上に設けられる電解質層は本発明の特徴となる層であり、後に述べるような方法により形成することができる。

イオン選択層は有機物質からなるイオンキャリアーを含有する疎水性有機バインダーからなる層

6

である。イオンキャリアーの例としてはモネンシンナトリウム、メチルモネンシン、環状ポリエーテル、テトララクトン、マクロリドアクチン、エニナチン、ナトリウムテトラフェニルボレート、およびそれらの誘導体などを挙げることができる。疎水性有機バインダーとしては、薄膜を形成することができる天然高分子物質、その誘導体もしくは合成高分子物質を用いることができ、その例としては、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネートなどを挙げることができる。なお、イオン選択層はイオン交換樹脂から形成してもよく、その場合にはイオン交換樹脂は分析対象のイオンの種類によつて適宜選択される。

本発明のイオン選択電極の特徴的構成は、ナトリウムイオンの塩を含む電解質層が、実質的にバインダーを含むことなく、かつ導電性金属を構成する金属の水不溶性塩を含む層（以下、水不溶性塩層と略す）の上に密に展開された結晶径が特定の値以下（ $8\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $7\sim 0.1\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $7\sim 0.2\mu\text{m}$ ）の電解質結晶からなることにある。

本発明において、電解質結晶が密に展開されているとは、水不溶性塩層と電解質結晶とイオン選択層との間に実質的に安定な界面電位が発生する程度に電解質結晶が水不溶性塩層の上に分布していることを意味しており、必ずしも全ての電解質結晶が互いに隣接して配列されている必要はない。

また、本発明において、電解質層は薄いほうが概して好ましいが、電解質結晶の粒子径が小さい場合には電解質層を形成する電解質結晶はイオン選択電極の表面に垂直な方向に重なりあつていてもさしつかえない。電解質層の厚さは電解質結晶の平均径と等しい厚さより大きくてもよいし、またそれ以下でもよい。

すなわち本発明においては、このような結晶径の小さな電解質層をバインダーを用いることなく水不溶性層表面上に密に展開させることにより、電解質が水不溶性層表面上に高密度で均一に分散配置され、かつ層厚が薄い電解質層が形成される。このような電解質層を有するイオン選択電極

は応答速度が速く、電位ドリフトの発生も非常に抑制される。また、バインダーを用いない電解質層では問題となりやすい電解質層の剝離に起因する層間分離などの現象も殆ど発生することがない。この理由としては、電解質層の均一化および厚さの低減以外に、本発明で規定された小さな結晶の形態にある電解質塩が部分的に水不溶性塩層と係合されていることに起因するものと考えられる。特に水不溶性塩層が塩化銀層である場合には、塩化銀層が比較的平滑な表面を示すため、電解質塩と水不溶性塩層（塩化銀層）との係合が顕著に現われる。

さらに、本発明の電解質層は適当な粒径を有する結晶粒子のみからなり、親水性バインダーを含有する電解質層で見られる電解質層とイオン選択層との密着不良、接着不良などが改善され、これらの現象の発生が見られない。

本発明者の検討によれば、本発明において規定したような結晶径の小さなナトリウム電解質塩結晶は、これまでに知られているような水不溶性塩層の表面に単に電解質塩の水溶液を塗布し、これを風乾するような方法によつては得ることができない。

すなわち、塩化ナトリウム、臭化ナトリウムなどのようなナトリウムの電解質塩の水溶液を水不溶性塩層の上に塗布し、室温下に放置するような公知の方法では、析出する結晶の結晶径（平均結晶径）は一般に10 $\mu$ m程度以上の比較的大きな結晶となる。水不溶性塩層の上にこのような大きな結晶が展開されて構成されている電解質層は、電解質の分布の均一さ、電解質層の厚みの均一さなどの点で劣るため、電位ドリフトが発生しやすく、また電解質層も必然的に厚くなるため、分析における応答時間も長くなるという欠点が発生する。

これに対して、水不溶性塩層の上に電解質塩を含む水溶液（ただし、有機溶媒を含まない）を塗布した後、該塗布層を、流通下ある40℃以上（好ましくは80～200℃）に加熱された気体に接触させることにより乾燥させた場合には、密に展開された結晶径8 $\mu$ m以下（通常は、7～0.1 $\mu$ m）の該電解質結晶からなる電解質層が該水不溶性塩を含む層の上に形成される。このような小さい径の結晶からなる電解質層は、電解質の分布の均一さ、

電解質層の厚みの均一さなどが改良されるため、電位ドリフトの発生が低減し、従つて、分析の測定精度が向上する。

本発明の電解質層を製造するために用いられる電解質塩水溶液（ただし、有機溶媒を含まない）の濃度には特に制限はないが、通常は約0.5～約25重量%、好ましくは約0.5～約15重量%、最も好ましくは約0.5～約10重量%の範囲の電解質塩水溶液が用いられる。製造上の効率を高めるためには高濃度の溶液であることが望ましい。

本発明の電解質層を形成する電解質塩のナトリウムイオンの相手側の陰イオンは水不溶性塩に含まれる塩の陰イオンと共通にする必要があるため、電解質塩はイオン選択電極全体の構成を考慮して選ばれる。一般には、イオン選択電極の導電性金属層は金属銀から構成されることが多く、また該金属の水不溶性塩を含む層は塩化銀を含むことが多いため、必然的に電解質塩として塩化ナトリウムを用いる場合が多くなる。ただし水不溶性塩層に含まれる水不溶性塩の陰イオンが、臭化イオン、沃素イオン、硫酸イオン、カルボン酸イオンなど塩素イオン以外の陰イオンである場合には、電解質層に用いるナトリウム塩の陰イオンは当然それに一致させるように選択する必要がある。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

#### 〔実施例 1〕

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：188 $\mu$ m、寸法30mm×100mm）上に真空蒸着により、厚み約800nmの金属銀の層（蒸着銀層）を形成させた。そして、この蒸着銀層の両端部を特開昭58-102146号公報に開示のポリマー組成物液状レジストで被覆することにより、それらの両端部を保護し、また蒸着銀層の中央部分をカッターナイフを用いてスクラッチ除去し、絶縁部分を設けた。

次に、上記積層体の蒸着銀層の非被覆部分を塩酸と重クロム酸カリウムとを含む処理液（塩化水素および重クロム酸カリウムをそれぞれ36ミリモル/lおよび16ミリモル/l含む水溶液）を用いて約60秒間接触処理した。この処理が終了したのち、この積層体を水洗、乾燥してフィルム状の銀・塩化銀電極（支持体、導電性銀層および塩化銀層からなる積層体）を得た。

上記の銀・塩化銀電極フィルム上に3%塩化ナ

トリウム水溶液を塗布し、次いで塗布層にドライヤーを用いて温度約150℃の空気流を約3分間接触させて塗布層を乾燥させた。乾燥後の塗布層の重量は1.0 g/m<sup>2</sup>であつた。この乾燥後の塗布層(電解質層)を顕微鏡で観察したところ、結晶径が約5μmの多数の塩化ナトリウム微細結晶が塩化銀層上に密に展開していた。

上記の電解質層の上に下記の組成からなるナトリウムイオン選択層を常法により層厚が約20μmとなるように付設してナトリウムイオン分析用イオン選択電極Ⅰを作成した。

#### ナトリウムイオン選択層組成

VYNS*	0.9 g	
ジクレジルフェニルフォスフェート	1.2 g	
メチルモネンシン	0.1 g	15
テトラフェニルホウ酸ナトリウム	2 mg	
メチルエチルケトン	5 g	
1%SH510(ポリシロキサン、メチルエチルケトン溶液)	50mg	
註 VYNS: ユニオンカーバイド社製の塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体		20

#### 〔比較例 1〕

実施例1と同じ方法により調製した銀・塩化銀電極フィルム上に3%塩化ナトリウム水溶液を、乾燥後の塗布層の重量が1.0 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、次いで塗布層を室温(約20℃)下に約5時間放置して風乾した。この乾燥後の塗布層(電解質層)を顕微鏡で観察したところ、結晶径が約10μmの多数の塩化ナトリウム結晶が塩化銀層上に展開していた。

上記の電解質層の上に、実施例1と同様にしてナトリウムイオン選択層を常法により付設してナトリウムイオン分析用イオン選択電極Ⅱを作成した。

#### 〔イオン選択電極の評価〕

二個の液受け孔を備えたプラスチックフィルム製液受けマスクをイオン選択電極の表面に接着付設し、次いでその液受け孔を連絡するようにポリエステル紡績糸製ブリッジを付設して、ナトリウムイオン分析用電極装置を調製した。このナトリウムイオン分析用電極装置の構成を示す模式図を第1図に示す。第1図において、11はポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)を、12 a, 12 bは蒸着銀層(蒸着銀層は、図示のよう

に支持体表面の一部に達するスクラッチ溝で二つの領域に分離されている)を、13 a, 13 bは塩化銀層を、14は塩化ナトリウム層を、そして15はイオン選択層を示す。液受けマスクは16、液受け孔は17 a, 17 bそしてブリッジは18により示されている。

一方の液受け孔17 aにナトリウムイオン含有標準液としてカリブレート2を点着し、そして他の液受け孔17 bに試料液としてカリブレート1, 2、もしくは3を点着し、常法に従つてその値の同時再現性を示差法により求めた。その結果を第1表に示す。

第 1 表

	CV(%)		Na濃度(meq/l)	
	電極Ⅰ	電極Ⅱ	表示値	実測値
カリブレート				
1	2.5	3.0	99	99
2	2.0	2.9	131	130
3	2.1	2.3	183	182

註: カリブレートにおけるスロープ値は60mV/decadeであつた。

上記の測定において、実施例1により製造した電極Ⅰについては50回の測定においても期待値±50mVからはずれることがなかったが、比較例1により製造した電極Ⅱについては50回の測定において±50mVの範囲内で10回、期待値からはずれた値が得られた。

#### 30 〔実施例 2〕

イオン選択層の厚みを約20μmから約25μmに変えた以外は実施例1と同様にしてナトリウムイオン分析用イオン選択電極Ⅲを作成した。

このイオン選択電極Ⅲを用いて上記と同様な評価を行なつたところ、イオン選択電極Ⅰを用いた場合と同様な結果が得られた。

#### 〔実施例 3〕

実施例1と同じ方法により調製した銀・塩化銀電極フィルム上に、6%塩化ナトリウム水溶液を連続塗布機により塗布し、この塗布層に空気流を80℃、風速2.5m/秒の条件にて3分間接触させた。得られた塗布層の重量は1.3 g/m<sup>2</sup>であつた。この乾燥後の塗布層(電解質層)を顕微鏡で観察したところ、結晶径が約5μmの多数の塩化ナトリ

ウム微細結晶が塩化銀層上に密に展開していた。

上記の電解質層の上に実施例 1 と同様にして層厚 $25\mu\text{m}$ のナトリウムイオン選択層を付設してナトリウムイオン分析用イオン選択電極Ⅳを作成した。

上記イオン選択電極Ⅳについてイオン選択電極Ⅰ、Ⅱと同様な示差法による評価を行なった。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

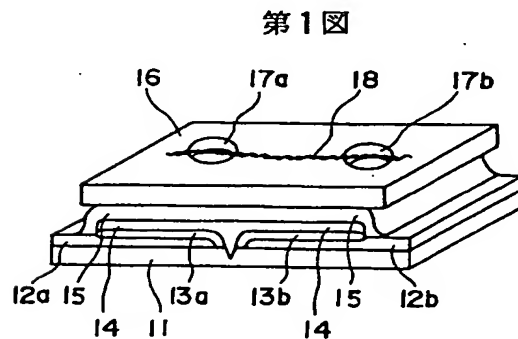
	CV(%)	Na濃度(meq/ℓ)	
	電極Ⅳ	表示値	実測値
モニタールー 2	2.5	121	119
オメガーⅠ	3.0	130	131
モニタールー 1	2.7	145	143

イオン選択電極Ⅳは50回の測定においても期待値 $\pm 50\text{mV}$ からはずれることがなかった。

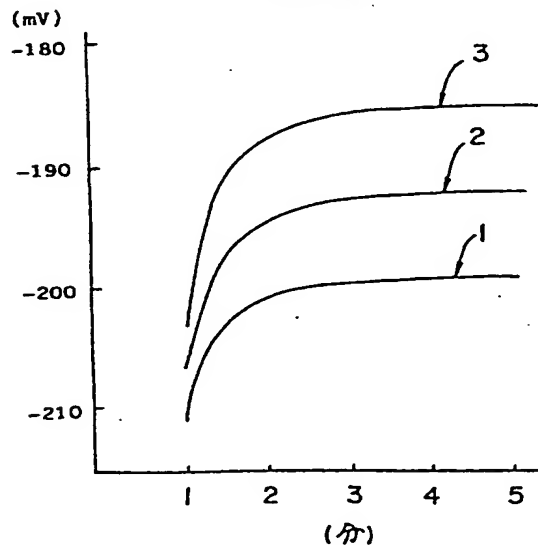
#### 〔実施例 4〕

フィルム状の銀/塩化銀電極（参照電極）と実施例 1 で作成したナトリウムイオン分析用イオン選択電極Ⅰとを第 1 図に示すような液受けマスクとブリッジを用いて接続した。

参照電極にナトリウムイオン含有標準液としてカリプレート 2 を点着し、そしてイオン選択電極Ⅰに試料液としてカリプレート 1、2、もしくは 3 を点着し、既知の直接法に従ってその際の電位



第 2 図



の時間変化を測定した。それらの結果を第 2 図に示す。

第 2 図から明らかなように電位は極めて短い時間内に安定した。

#### 5. 〔実施例 5〕

塩化ナトリウムの含有量が0.1%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0%、および10.0%の試料液を用いてナトリウムイオン分析用イオン選択電極Ⅰについて実施例 4 と同様な直接法による測定を行なったところ、いずれの場合の測定値も約 $-200\text{mV}$ であつた。

塩化ナトリウムの含有量が0.5%以上の試料液について同様な測定を示差法により行なったところ、CV=2.0~3%との結果が得られた。

#### 10 図面の簡単な説明

第 1 図は、示差法による評価の実施のためにブリッジを付設したイオン選択電極を示すものである。第 2 図は、直接法で測定された本発明のイオン選択電極の電位の時間変化を示すグラフである。

11: 支持体、12a, 12b: 蒸着銀層、13a, 13b: 塩化銀層、14: 塩化ナトリウム層、15: イオン選択層、16: 液受けマスク、17a, 17b: 液受け孔、18: ブリッジ。